Abbau einer Truxillsäure zur Diphenyl-cyclobutan-monocarbonsäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Philosophischen Fakultät der Universität
Rostock

vorgelegt von

Hans Stroh
aus Offenbach am Main

Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei / Rostock
1934

Referent: Professor Dr. R. Stoermer

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1934

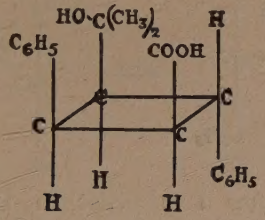
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

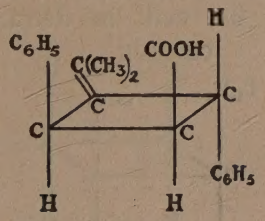
Theoretischer Teil.

In früheren Arbeiten von Stoermer und seinen Mitarbeitern wurde gezeigt, daß die aus den Truxillsäuren durch Hofmannschen Abbau entstandenen Aminosäuren durch die Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitrosylbromid sich in Cyclopropanderivate umlagern. — Bei dem hier beschriebenen Abbau wurden Umlagerungen dadurch vermieden, daß die Eliminierung der durch geeignete Umformung veränderten Carboxylgruppe durch Ozonabbau erfolgte.

Albert[1]) stellte, ausgehend von dem Halbester der γ-Truxillsäure, durch Grignardsche Reaktion die Oxysäure



und aus dieser durch Wasserabspaltung eine ungesättigte Säure her, für welche man die Konstitution



für die wahrscheinlichste hielt.

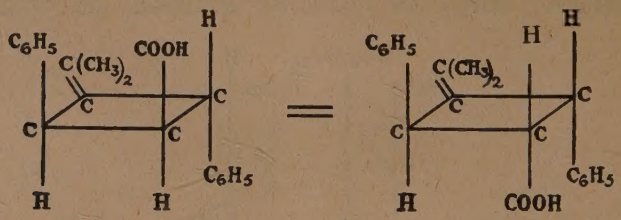
1) Albert, Diss. Rostock 1929.

Zunächst wurde die Oxysäure sowie die ungesättigte Säure ausgehend von der α-Truxillsäure statt der γ-Form hergestellt.

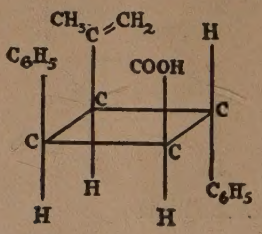
Die von Möller[2]) in 32 % iger Ausbeute dargestellte α-Truxillmethylestersäure erwies sich wegen ihrer geringeren Ätherlöslichkeit als weniger geeignet für die Darstellung größerer Mengen der Oxysäure, als die Äthylestersäure. Letztere wurde erhalten durch Veresterung der α-Säure in Äthylalkohol mit gasförmiger Salzsäure; die Ausbeute betrug bis zu 18 %.

Aus der α-Truxilläthylestersäure wurde analog dem von Albert bei der γ-Verbindung angegebenen Verfahren mittels Magnesiumbrommethyl die entsprechende α-Oxysäure und daraus durch Erhitzen mit Eisessig im Bombenrohr die ungesättigte Säure erhalten.

Wie nach der oben aufgestellten Formel der ungesättigten Säure erwartet werden durfte, zeigte sich nun, daß die aus den Oxysäuren der α- und der γ-Form hergestellten ungesättigten Säuren identisch sind:



Die Möglichkeit einer semicyclischen Doppelbindung wird hierdurch zum mindesten sehr wahrscheinlich, denn durch ihre Entstehung erklärt sich am besten das Zusammenfallen der beiden ehemals stereoisomeren Formen. (Eine andere Konstitutionsformel, die evtl. in Betracht zu ziehen war,

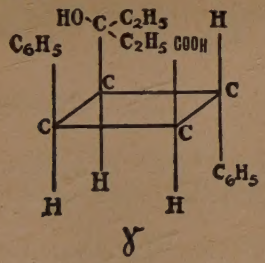


2) Möller, Diss. Rostock 1932.

schließt schon die Überlegung aus, daß hier alle sterischen Isomeriemöglichkeiten, wie sie bei den Truxillsäuren vorhanden sind, erhalten bleiben müssen.)

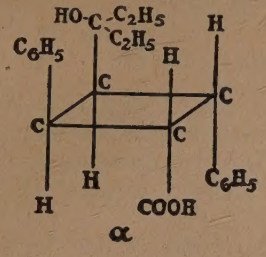
Da es später notwendig wurde, größere Mengen ungesättigter Säure herzustellen, war es von Vorteil, eine einfachere Methode der Wasserabspaltung zu finden; es gelang, die Oxysäure durch Erhitzen mit konstant siedender Salzsäure quantitativ in ungesättigte Säure überzuführen. Ebenso glatt verläuft die Wasserabspaltung beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die Eisessiglösung der Oxysäure.

Um die Versuche in dieser Körperklasse zu ergänzen, sollten anstelle der oben angeführten Dimethylverbindungen die entsprechenden Diäthylverbindungen dargestellt werden. Die Oxysäuren



γ

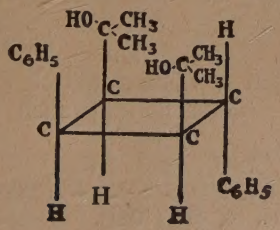
und



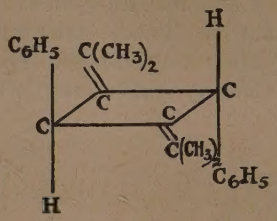
α

wurden aus den Äthylestersäuren und Magnesiumbromäthyl analog den oben beschriebenen Methylverbindungen erhalten. Die mit Äthylgruppen behafteten Oxysäuren zeichnen sich gegenüber den Methylverbindungen durch die verminderte Löslichkeit ihrer Natriumsalze aus. Die Wasserabspaltung gelingt hier nur schwer und wurde nicht weiter verfolgt.

Wie aus der Oxysäure durch Wasserabspaltung die ungesättigte Säure entstand, konnte aus dem von Albert beschriebenen Tetramethyl-γ-truxilldiol von der Konstitution



ein Körper mit zwei semicyclischen Doppelbindungen erhalten werden. Die Wasserabspaltung gelingt hier nicht mit Salzsäure, vielmehr bildete sich dabei ein chlorhaltiger, gesättigter Körper, der kein Interesse bot. Dagegen entstand durch Erhitzen mit Eisessig im Bombenrohr der gesuchte zweifach ungesättigte Körper. Er ist flüssig, sein Siedepunkt beträgt bei 11 mm Druck 202° und die Analyse entspricht der Zusammensetzung des 2,4 trans-Diphenyl-1,3-diisopropylen-cyclobutans:



Die Molekularrefraktion läßt auf zwei isolierte semicyclische Doppelbindungen schließen.

Die Ozonisierung des Diens lieferte noch keine Resultate, die Versuche werden im experimentellen Teil beschrieben.

Nachdem in der ungesättigten Säure die Doppelbindung mit ziemlicher Sicherheit als semicyclisch angenommen werden durfte, wurde die Substanz in Eisessig-Lösung ozonisiert. Bei sehr vorsichtiger Destillation konnte das durch die Zersetzung des Ozonids entstandene Aceton gesondert aufgefangen und als Aceton-p-Nitrophenylhydrazon identifiziert werden. Damit war gleichzeitig der endgültige Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel der ungesättigten Säure erbracht. Bei einer titrimetrischen Acetonbestimmung nach der Methode von Messinger[3]) wurden 51 % Aceton nachgewiesen.

Die Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes gestaltete sich anfänglich schwierig; das Ozonid selbst konnte nicht erhalten werden, da es sich schon in der Lösung, und zwar in jedem der angewandten Lösungsmittel — Chloroform, Eisessig, Essigester — zersetzt und auch durch Zugabe von

3) Messinger, B. 21, 3366 (1888).
L. F. Goodwin, Am. Soc. 42, 40 (1920).
Karrer, Helv. 14, 436 (1931).

Petroläther direkt nach der Ozonisierung nicht gefällt werden kann. Außerdem werden verschiedene Produkte erhalten, je nachdem, ob die Aufarbeitung in alkalischen, wässrig-neutralen oder indifferenten Medien erfolgt.

Zunächst wurde in Chloroform-Lösung ozonisiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in alkalischer Lösung von Wasserbadtemperatur lieferte in geringer Ausbeute einen Körper vom Schmelzpunkt 183—184°. Die Ketonreaktionen blieben aus, Titration und Verbrennung ergaben eine zweibasische Säure, die sich von einem um ein Mol H_2O reicheren Körper als die gesuchte Ketonsäure ableitet. Der Körper, der später in durchsichtigerer Reaktion und besserer Ausbeute erhalten wurde, soll weiter unten beschrieben werden. Er wurde als ein Spaltprodukt der Diphenyl-cyclobutanoncarbonsäure angesehen, das aus dieser durch Ringsprengung und Wasseranlagerung entstanden sein konnte.

Versuche, die ungesättigte Säure in Eisessiglösung zu ozonisieren, ließen Gemische von Säuren entstehen, die nach der Veresterung und Destillation nur verschwindend geringe Mengen kristalliner Substanzen ergaben.

Es mußte versucht werden, die Ozonisierung und die Aufarbeitung in völlig wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen, wozu die Methode der katalytischen Hydrierung des Ozonids [4]) am geeignetsten erschien.

Die ungesättigte Säure wurde unter den später angegebenen Bedingungen in Essigester-Lösung ozonisiert und anschließend das entstandene Ozonid in derselben Lösung katalytisch hydriert, wobei 80 % der für das Ozonid berechneten Menge Wasserstoff verbraucht wurden. Aus der Essigesterlösung ließ sich durch Ausfällen mit Petroläther in fast theoretischer Ausbeute ein reiner Körper vom Schmelzpunkt 98° gewinnen.

Läßt man dagegen das in der Essigesterlösung gebildete Ozonid sich von selbst zersetzen, so erhält man nach dem Ausfällen mit Petroläther einen Körper, der höher schmilzt und nach vielfachem Umkristallisieren aus absolutem Benzol den Schmelzpunkt 141—142° erreicht. Nach der Behandlung mit wässrigen Lösungsmitteln schmilzt er bei 98° und ist mit dem nach der Hydrierung erhaltenen Produkt identisch.

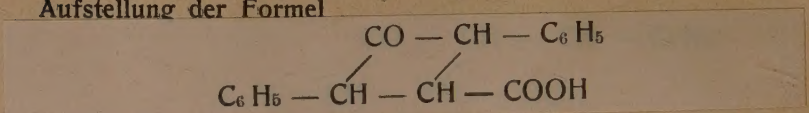
---

4) F. G. Fischer, Düll u. Ertel, B. 65, 1467 (1932).

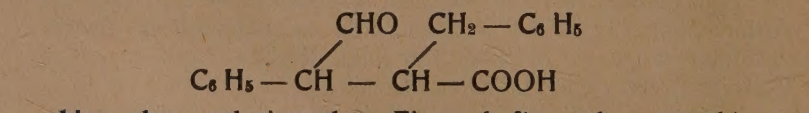
Die Analysenwerte beider Stoffe ergaben die gleiche Zusammensetzung. Da es sich offenbar um zwei stereoisomere Formen handelt, wurden weitere Versuche zunächst mit dem beständigeren Körper vom Schmelzpunkt 98° unternommen.

Er ist löslich in Soda, reduziert ammoniakalische Silberlösung, entfärbt Permanganat und bildet ein p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 184°. Die Titration ergibt eine Carboxylgruppe und die Verbrennungswerte entsprechen der Zusammensetzung der Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure.

Das Verhalten des Körpers ließ nur unter Vorbehalt die Aufstellung der Formel



zu, selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in vereinzelten Fällen auch andere Ketone und Ketonsäuren derartige Reduktionen auszuführen in der Lage sind. Es sei hier nur an die Reaktion der Lävulinsäure bzw. ihres Silbersalzes mit Silberoxyd erinnert[5]). — Eine unter Ringspaltung entstandene Aldehydsäure von der Formel



schien den reduzierenden Eigenschaften eher gerecht zu werden. Dem widerspricht aber die bei der Reduktion des Ozonids verbrauchte Menge Wasserstoff, denn bei der Entstehung des Aldehyds müßten zwei Mol Wasserstoff, statt wie es tatsächlich der Fall war, nur ein Mol aufgenommen worden sein. Der unwahrscheinlichen Annahme, daß der Wasserstoff nicht zur Zersetzung des Ozonids, sondern zu der Reduktion der schon in der Essigesterlösung vorhandenen Ketonsäure zur Aldehydsäure verbraucht worden sei, widerspricht die Umlagerung des ohne Hydrierung entstandenen Körpers vom Schmelzpunkt 141—142° in die fragliche Säure. Auch das Versagen der Reaktion von Angeli-Rimini sowie der Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, endlich die leichte Aufspaltbarkeit des Ringes in Nachbarschaft zu der Carbonylgruppe berechtigen dazu, von der Annahme

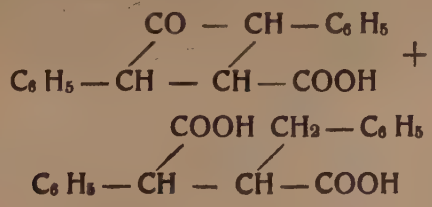
5) Furcht und Lieben, M. 30, 555 (1909).

einer Aldehydgruppe abzusehen und für die leichte Oxydierbarkeit die Instabilität des Cyclobutanringes verantwortlich zu machen. Alle diese Tatsachen sowie die weiter unten besprochene Aufspaltung selbst lassen keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der oben aufgestellten Formel einer Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure zu. Auch ist es in keiner Weise möglich, eine andere Formel mit dem Analysenbefund in Einklang zu bringen.

Über die Konfiguration der Ketonsäure läßt sich nach den angestellten Versuchen mit Bestimmtheit nichts aussagen, da es fraglich ist, welches der beiden Stereoisomeren das primär entstandene ist und somit der Konfiguration der ungesättigten Säure entspricht. — Da die Methylester beider Säuren beständig sind, wurde versucht, durch Ozonisierung des Methylesters der ungesättigten Säure das primär entstandene Produkt zu stabilisieren. Es gelang jedoch nicht, aus der öligen Reaktionsmasse einen der beiden bekannten Ester zu isolieren. — Ob allein schon durch die Einwirkung des Katalysators eine Umwandlung der höher schmelzenden Säure in die niedriger schmelzende erfolgt, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Alkalien bewirken bei der Ketonsäure vom Schmelzpunkt 98° eine Aufspaltung des Cyclobutanringes. Kocht man die Säure mit Natron- oder Kalilauge auf, so fällt nach dem Ansäuern dieselbe zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 183—184° aus, die schon bei der früheren Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes in alkalischer Lösung erhalten wurde. Behandelt man die Ketonsäure in derselben Weise in Stickstoffatmosphäre, so entsteht das gleiche Produkt. Der Luftsauerstoff spielt also bei der Umwandlung keine Rolle, es liegt hydrolytische Spaltung vor. In neutraler und saurer Lösung ist die Säure beständig, Soda- und Ammoniaklösung bewirken nur eine langsame Umwandlung.

Der entstandene Körper ist die Phenyl-benzylbernsteinsäure:



Eine der beiden Racemformen ist bekannt, die von Avery und Upson dargestellte Phenyl-benzylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 176° [6]). Sie wurde, im wesentlichen nach den Angaben der genannten Autoren, synthetisiert und der Dimethylester dieser Säure mit dem der durch Spaltung erhaltenen Säure verglichen. Der Dimethylester der synthetisierten Säure schmilzt bei 89°, derjenige der Spaltsäure bei 125°. Daß es sich um verschiedene Formen mit der gleichen Konstitution handelt, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß aus jeder der beiden Säuren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Wasser abgespalten wurde. Beide Körper lieferten dasselbe Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 95°.

Die Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure verhält sich also ganz analog einem von Staudinger beschriebenen Cyclobutanonderivat, dem 2,2,3-Triphenylcyclobutanon, welches durch Alkoholat zur Triphenylbuttersäure aufgespalten wird [7]).

Die Zusammensetzung des Körpers mit dem Schmelzpunkt 95° konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden; aus den Analysen geht jedoch hervor, daß aus der Phenylbenzylbernsteinsäure wahrscheinlich zwei Moleküle Wasser abgespalten worden sind, obschon auch hierauf die Verbrennungswerte nicht genau stimmen. Sicher ist, daß nicht das Anhydrid der zweibasischen Säure entstanden ist, denn durch Verseifung erhält man keine der beiden Säuren zurück, sondern eine neue, einbasische Säure. Analysenwerte dieser Säure und ihres Methylesters ließen ebenfalls nur Vermutungen über die Art ihrer Zusammensetzung zu.

Nachdem die Konstitution der Ketonsäure sichergestellt war, bedurfte es noch der Reduktion des Carbonyls zur Methylengruppe, um den Abbau zu vervollständigen. Durch 13stündige Einwirkung von amalgamiertem Zink und Salzsäure entstand aus der Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure eine Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure, ein Körper vom Schmelzpunkt 111 bis 113°. Zu seiner Charakterisierung wurde das bei 165 bis 166° schmelzende Anilid dargestellt.

Die Säure ist mit keiner der Becker'schen [8]) Diphenyl-cyclobutan-carbonsäuren identisch.

---

6) Avery und Upson, J. Am. chem. Soc. 30, 600 (1908).
7) Staudinger, Helv. 7, 8 (1924).
8) Stoermer und Becker, B. 56, 1440 (1923).

Beschreibung der Versuche.

α-Truxilläthylestersäure. FP. 171°.

Zu 5 g α-Säure in 250 cm³ Alkohol wird so rasch Salzsäuregas geleitet, daß der Alkohol dabei ins Sieden gerät, wobei gleichzeitig Lösung eintritt. Die Reaktionsmasse wird sofort in die vierfache Menge Wasser gegossen. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag filtriert und mit verdünnter Ammoniaklösung verrieben, wobei die Ammoniumsalze der Estersäure und der α-Säure in Lösung gehen und von dem ungelöst gebliebenen Diester getrennt werden können. Aus der Lösung werden die Säuren gefällt, abfiltriert und in 10 % iger Sodalösung in der Hitze gerade gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Natrium-Salz der Estersäure aus, das, nach dem Filtrieren in Wasser gelöst und angesäuert, die Estersäure ergibt.

In der Sodalösung bleibt die nicht umgesetzte α-Säure. Die Ausbeuten an Estersäure sind wechselnd, bis zu 18 %. Werden größere Mengen als die oben angegebenen in dieser Weise auf einmal verestert, so wird die Ausbeute geringer.

Die aus Alkohol umkristallisierte Estersäure schmilzt bei 171°. Die Löslichkeit in Alkohol beträgt 0,8 g in 50 cm³ bei Zimmertemperatur.

Der nebenbei entstandene Diester wurde alkalisch verseift, wobei in geringer Menge Estersäure, hauptsächlich α-Säure entstand.

2ᶜ, 4ᵗ-Diphenyl-3ᶜ-(tert. Oxyisopropyl)-cyclobutan-1ᵗ-carbonsäure. — (α-Dimethyl-Oxysäure). FP. 174/75°.

Zu 18,8 g α-Äthylestersäure, gelöst in 1300 cm³ absolutem Äther, wird die Lösung von CH_3MgJ (aus 33 g CH_3J und 5,8 g Mg) in ca. 30 cm³ Äther zufließen lassen. Ein weißer Niederschlag tritt auf und die Lösung gerät ins Sieden. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Reaktionsgemisch unter Außenkühlung mit Wasser, dann mit verdünnter HCl zersetzt und soviel Wasser und Äther zugegeben, bis alles gelöst ist. Die Ätherlösung wird von der wässrigen getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der

Rückstand, in Soda gelöst und filtriert, liefert nach dem Ansäuern die Oxysäure. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton und Wasser bei 174—175°.

0,1918 g Substanz	0,5449 g CO_2	0,1277 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_3$ (310,18)	ber. 77,38 % C	7,15 % H
	gef. 77,48 % C	7,45 % H

Die Titration in Äthylalkohol ergab eine Carboxylgruppe:

0,0464 g Subst.	ber. 1,441 cm^3	verbr. 1,445 cm^3 n/10 NaOH
0,0421 g Subst.	ber. 1,342 cm^3	verbr. 1,355 cm^3 n/10 NaOH

Der Methylester, aus der ätherischen Lösung mit Diazomethan dargestellt und aus Methanol umkristallisiert, schmilzt bei 81—82°.

2^c, 4^t-Diphenyl-3-Isopropylen-cyclobutan-1^t-carbonsäure (ungesättigte Säure). F. P. 143/44° aus α-Dimethyl-Oxysäure.

5 g der Oxysäure, gelöst in 17 cm^3 Eisessig, werden 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 210° erhitzt, danach die Lösung vorsichtig eingedampft, aus dem Rückstand mit Soda das schwerlösliche Na-Salz gebildet und aus dessen Lösung die Säure gefällt. Gegen Permanganat reagiert sie ungesättigt und schmilzt bei 143—144°. Sie gibt mit der von Albert[9]) aus der γ-(Dimethyl-)Oxysäure dargestellten ungesättigten Säure keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausbeute 4,2 g = 89 % d. Theorie.

Die später zur Ozonisierung benötigten größeren Mengen der ungesättigten Säure wurden ausschließlich aus der γ-Form hergestellt, da die γ-Äthylestersäure in weitaus besserer Ausbeute zugänglich ist. Zur Bereitung der Oxysäure wurde für die Grignardlösung Methylbromid verwandt, das einer Bombe entnommen wurde.

Die Wasserabspaltung wird dann zweckmäßig folgendermaßen vorgenommen: entweder erhitzt man die Oxysäure mit konstant siedender Salzsäure einige Zeit zum Sieden und kristallisiert die zäh gewordene Masse aus Eisessig, dann aus Methanol um; oder man leitet durch die kalte Lösung, die sich während des Prozesses von selbst langsam erwärmt, etwa

9) Diss. siehe S. 5.

¼—½ Stunde lang einen kräftigen Strom von Salzsäuregas. War die Lösung nicht zu stark verdünnt, so kann man direkt unter Zugabe von etwas Wasser hieraus umkristallisieren.

2^c, 4^t-Diphenyl-3^c-(diäthyl-oxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (γ-Diäthyl-Oxysäure). F. P. 216/17°

Die Darstellung erfolgt analog der der α-Dimethyl-Oxysäure, z. B. aus 15 g γ-Äthylestersäure, 4,6 g Mg und 28 g Äthylbromid. Bei der Aufarbeitung isoliert man zweckmäßig das schwerer lösliche Na-Salz und fällt die Oxysäure aus dessen wässriger Lösung. F. P. 216—217°.

0,2167 g Substanz	0,6222 g CO_2	0,1541 g H_2O
$C_{22}H_{26}O_3$ (338,21)	ber. 78,06 % C	7,75 % H
	gef. 78,13 % C	7,96 % H

Der Methylester (mit Diazomethan) schmilzt bei 141°.

2^c, 4^t-Diphenyl-3^c-(diäthyl-oxymethyl)-cyclobutan-1^t-carbonsäure. (α-Diäthyl-Oxysäure). F. P. 151°.

Darstellung und Eigenschaften sind die gleichen wie bei den oben beschriebenen Oxysäuren. Die erhaltene Säure schmilzt bei 151°.

5,004 mg Substanz	14,140 mg CO_2	3,300 mg H_2O
$C_{22}H_{26}O_3$ (338,21)	ber. 78,06 % C	7,75 % H
	gef. 77,75 % C	7,38 % H

Der Methylester (mit Diazomethan) hat den Schmelzpunkt 97—98°.

2^c, 4^t-Diphenyl-1,3-diisopropylen-cyclobutan K. P.$_{11}$ 202°.

5 g des von Albert[10]) dargestellten Tetramethyl-γ-truxilldiols vom Schmelzpunkt 127/28° werden mit 25 cm³ Eisessig 8 Stunden im Bombenrohr auf 210° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wird das entstandene Dien im Vakuum destilliert. Es bildet ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl vom Siedepunkt 202° bei 11 mm.

10) Siehe S. 5.

4,895 mg Substanz	16,425 mg CO_2	3,690 mg H_2O
$C_{22}H_{24}$ (288,19)	ber. 91,61 % C	8,39 % H
	gef. 91,55 % C	8,44 % H

Physikalische Konstanten: $d\ \frac{15}{4} = 0{,}9972$, M_D gef. 95,04, ber. 95,12.

Die Refraktion wurde in Benzollösung bestimmt.

Ozonisierung der ungesättigten Säure.

1) Die Säure wurde in Eisessig ozoniert, darauf der Eisessig mit Widmer-Aufsatz in verschiedenen Fraktionen abdestilliert. Der nochmals an der Kolonne vorsichtig destillierte Vorlauf ergab die Hauptmenge des durch die Zersetzung des Ozonids entstandenen Acetons, das sich leicht durch die Vanillin-Reaktion [11]) nachweisen ließ. Darauf wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt, das bei 148° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Depression zeigte.

2) 2 g Säure wurden in Eisessig 7 Stunden ozonisiert, die Lösung hierauf in einen Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler gebracht. An den Kühler waren zwei Vorlagen mit Wasser angeschlossen. Die Temperatur des Kühlwassers wurde auf 50—60° gehalten, der Kolben erwärmt und ein schwacher Strom von CO_2 hindurchgeleitet.

Nach beendigter Destillation wurde das Wasser in der Vorlage auf 210 cm³ aufgefüllt, 30 cm³ abpipettiert und dazu 50 cm³ n-NaOH gegeben. Nachdem die Lösung 5 Minuten gestanden hatte, wurde mit 120,9 cm³ n/10 Jodlösung titriert; darauf 25,03 cm³ (0,03 cm³ im Ueberschuß über die angewandte Menge NaOH) 2n-H_2SO_4 zugegeben und zurücktitriert mit 90,9 cm³ n/10 Thiosulfatlösung.

Verbraucht wurden also 30 cm³ n/10 Jodlösung, entsprechend 0,3974 g Aceton = 51,08 % [12]).

Der Rest des Eisessigs wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem rotbraun erstarrten Destillationsrückstand konnten nach mehrmaligen Versuchen keine einheitlichen Substanzen isoliert werden. Auch bei der reduktiven Zersetzung mit Zink in der essigsauren Lösung wurden keine kristallisierten Körper erhalten.

---

11) Kutscheroff, Fr. 44, 622.
12) Siehe S. 8

3) 6 g der ungesättigten Säure wurden in Chloroformlösung ozonisiert, bis eine Probe der eingedunsteten Lösung nach dem Lösen in wenig Alkali nur mehr eine Trübung zeigte (also sich kein schwerlösliches Na-Salz der ungesättigten Säure mehr bildete). Dauer der Ozonisierung ca. 8 Stunden.

Das Chloroform wurde abgesogen, dazu in der Kälte eine Lösung von 3 g Natriumhyposulfit in Wasser, hierauf Natronlauge hinzugegeben und die Lösung, die sich dabei erwärmte, noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs trübe Lösung konnte nach mehrstündigem Stehen filtriert werden; aus dem gelben Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. F. P. 183—184°. Der Körper reagiert gegen Permanganat gesättigt und gibt kein Phenylhydrazon. Die Verbrennungswerte stimmen auf die Formel $C_{17}H_{16}O_4$:

8,164 mg Substanz		21,385 mg CO_2	4,362 mg H_2O
$C_{17}H_{16}O_4$ (284,12)	ber.	71,80 % C	5,6 % H
	gef.	71,44 % C	5,98 % H
7,257 mg Substanz		19,060 mg CO_2	3,891 mg H_2O
	gef.	71,63 % C	6,00 % H

Die Titration läßt eine zweibasische Säure erkennen:

35,8 mg Subst.	ber. 2,521 cm³	verbr. 2,432 cm³ n/10 NaOH
41,7 mg Subst.	ber. 2,927 cm³	verbr. 2,854 cm³ n/10 NaOH

Die entstandene Säure ist die weiter unten näher besprochene Phenyl-benzylbernsteinsäure.

Der Dimethylester (mit Diazomethan dargestellt) schmilzt bei 125°.

4) Darstellung der Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure F. P. 98°.

Durch die mit Eis-Kochsalz gekühlte Lösung von 6 g ungesättigter Säure in 80 cm³ Essigester werden pro Minute 75 cm³ Sauerstoff mit einem Ozongehalt von ca. 4 % geleitet. Der Endpunkt der Ozonisierung läßt sich mit genügender Genauigkeit dadurch ermitteln, das man das entweichende Ozon eine bestimmte Zeitspanne, etwa 10 Minuten lang, in Kaliumjodidlösung leitet und das ausgeschiedene Jod in saurer Lösung mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. Ist die in denselben Zeiten abgeschiedene Jodmenge die gleiche, so ist die Ozoni-

sierung beendet, was durchschnittlich nach 8 Stunden der Fall war.

Anschließend wird in derselben Lösung das Ozonid hydriert unter Verwendung von Palladium-Bariumsulfat als Katalysator. Der Wasserstoff wird dabei rasch verbraucht, durchschnittlich wurden bis zu 360 cm^3 = 80 % der zur Zersetzung des Ozonids nötigen Menge aufgenommen. Nach der Hydrierung kann die Ketonsäure mit Petroläther aus der Essigesterlösung gefällt werden. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98°.

4,630 mg Substanz 12,940 mg CO_2 2,240 mg H_2O
$C_{17}H_{14}O_3$ (266,12) ber. 76,66 % C 5,30 % H
gef. 76,25 % C 5,41 % H
4,959 mg Substanz 13,880 mg CO_2 2,440 mg H_2O
gef. 76,36 % C 5,51 % H
0,1973 g Substanz verbr. 10,26 cm^3 n/10 NaOH statt 7,41 cm^3

Es ist anzunehmen, daß unter der Einwirkung der Natronlauge eine teilweise Aufspaltung in die unten erwähnte zweibasische Säure stattgefunden hat.

Die Säure reagiert ungesättigt gegen Permanganat und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Der mit Diazomethan dargestellte Methylester schmilzt bei 72°.

Das p-Nitrophenylhydrazon ist in essigsaurer Lösung darstellbar; es hat den Schmelzpunkt 184°.

2,025 mg Substanz 0,181 cm^3 N (18° 752 mm)
$C_{23}H_{19}O_4N_3$ (401,17) ber. 10,47 % N
gef. 10,37 % N

5) Darstellung der Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure F. P. 141/42°.

Die ungesättigte Säure wird, wie unter 4) beschrieben, ozonisiert und in der Essigesterlösung, ohne zu hydrieren, über Nacht stehen gelassen. Nach dem Fällen mit Petroläther und 4—6maligem Umkristallisieren aus absolutem Benzol erhält man den bei 141—142° schmelzenden Körper.

4,733 mg Substanz 13,275 mg CO_2 2,320 mg H_2O
$C_{17}H_{14}O_3$ (266,12) ber. 76,66 % C 5,30 % H
gef. 76,50 % C 5,49 % H

Der Methylester (mit Diazomethan) schmilzt bei 64°.

Die Säure geht beim Kochen mit Wasser sowie jeglichem wasserhaltigen Lösungsmittel, ebenso beim Lösen in kalter Soda oder kaltem Ammoniak und nachherigem Ausfällen in die Ketonsäure vom F. P. 98° über. Sie ist beständig in heißem Eisessig und heißem Benzol.

Darstellung der Phenyl-benzylbernsteinsäure F. P. 183/84°.

Kocht man eine der beiden unter 4) und 5) beschriebenen Ketonsäuren mit Natron- oder Kalilauge kurz auf, so fällt nach dem Ansäuern die Phenyl-benzylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 183—184° aus. Ihre Identität mit der unter 3) beschriebenen zweibasischen Säure wurde durch Mischschmelzpunkt und durch die Darstellung des gleichen, bei 125° schmelzenden Dimethylesters erwiesen.

Auch unter Ausschluß von Luft, in Stickstoffatmosphäre, läßt sich dieselbe Aufspaltung bewirken. Soda- oder Ammoniaklösung bewirken nur eine allmähliche Anlagerung von Wasser an die Ketonsäure vom F. P. 98°. (Die höher schmelzende Ketonsäure ist, wie oben ausgeführt wurde, in beiden Medien unbeständig.)

Darstellung der Phenyl-benzylbernsteinsäure F. P. 176°.

Diese Säure wurde, in Anlehnung an die Vorschrift von Avery und Upson[13]), von Herrn Krüger folgendermaßen synthetisiert:

Zu in absolutem Alkohol gelöstem Benzylmalonester wird die berechnete Menge Natrium in Lösung gebracht, darauf die äquimolekulare Menge Phenylbromessigester zufließen lassen. Das Reaktionsgemisch gerät dabei in schwaches Sieden. Nach einstündigem Erhitzen wird die Lösung vom abgeschiedenen Natriumbromid getrennt und das nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende Oel destilliert. Bei 243—248° 11 mm geht der Ester als gelbliches Oel über. Er wird mit der dreifachen für 3 Estergruppen berechneten Menge von 25%igem methylalkoholischem Kali 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der

13) Siehe S. 12.

ausgeschiedene feste Rückstand abgenutscht, in Wasser gelöst und die Säure gefällt. — Eine kleinere Menge läßt sich noch durch Fällen aus der methylalkoholischen Lösung erhalten; die Fällung wird nach längerem Stehen filtrierbar.

Die Säure schmilzt, aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bei 170—171°. Da sich die Angaben der Autoren bezüglich der nur unter großen Verlusten möglichen Reinigung bestätigten, wurde mit Diazomethan der Dimethylester dargestellt. Er schmilzt bei 89°. Aus der Verschiedenheit der Ester der durch Spaltung und der durch Synthese erhaltenen Phenyl-benzylbernsteinsäuren folgt die Verschiedenheit der Säuren selbst.

Wasserabspaltung aus den beiden Phenyl-benzylbernsteinsäuren.

Die Wasserabspaltung erfolgt aus beiden Säuren in gleicher Weise:

4 g Säure wurden mit 45 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 8 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom auskristallisierten Natriumacetat abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt, worauf sich nach kurzer Zeit ein Körper ausschied, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 95° schmolz. Und zwar entsteht aus beiden Säuren dasselbe Produkt (Mischschmelzpunkt). Der Körper ist unlöslich in Soda.

4,586 mg Substanz 13,630 mg CO_2 2,510 mg H_2O
gef. 81,06 % C 6,13 % H

Die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des Ausgangsstoffes.

Die Zusammensetzung des neu entstandenen Körpers konnte noch nicht ermittelt werden. — Kocht man ihn eine Stunde mit 25%igem methylalkoholischem Kali, so entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 104—108°.

5,217 mg Substanz 14,680 mg CO_2 2,960 mg H_2O
gef. 76,74 % C 6,35 % H

Die Titration läßt auf eine Carboxylgruppe schließen:

0,0450 mg Substanz verbr. 1,544 cm^3 n/10 NaOH
ber. M = 291,4

Die Säure vom Schmelzpunkt 104—108 ° wurde mit Diazomethan verestert, es entstand ein Soda-unlösliches Produkt vom F. P. 81—82 °.

4,939 mg Substanz 13,915 mg CO_2 2,900 mg H_2O
gef. 76,84 % C 6,57 % H

Darstellung der 2,4-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure F. P. 111/12 °.

Die 2,4-Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure läßt sich nach Clemmensen reduzieren. Sie wird, ohne Anwendung von Lösungsmitteln, mit einem großen Überschuß von amalgamiertem Zink zusammengebracht. Auf das Gemisch läßt man rohe Salzsäure einwirken und erhält die Reaktion 13 Stunden im Gange. Nach dem Erkalten wird die zum Teil erstarrte Masse, die auf der Flüssigkeit schwimmt, abgehoben und aus Eisessig, dann aus Methanol umkristallisiert. F. P. 111—112 °.

4,871 mg Substanz 14,390 mg CO_2 2,790 mg H_2O
$C_{17}H_{16}O_2$ (252,13) ber. 80,91 % C 6,40 % H
gef. 80,57 % C 6,41 % H

Mit Thionylchlorid entsteht das Säurechlorid, welches, ohne vorhergegangene Reinigung mit Anilin zusammengebracht, das Anilid ergibt. Es schmilzt, aus Aceton umkristallisiert, bei 165—166 °.

2,842 mg Substanz 0,107 cm^3 N (26 ° 760 mm)
ber. 4,28 % N
gef. 4,30 % N

Ozonisierung des Diphenyl-diisopropylen-cyclobutans.

3 g des Diens wurden in Essigesterlösung 8 Stunden ozonisiert. Nach dem Absaugen des Essigesters wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge erwärmt, wobei ein Teil in Lösung ging.

Aus dem ungelösten Anteil schieden sich nach 14tägigem Stehen Kristalle ab, die nach dem Versetzen mit wenig Methanol abfiltriert werden konnten. Darauf wurden sie in Methanol gelöst und mit Wasser fraktioniert gefällt. Der beim Zusatz

von Wasser unter schwachem Erwärmen zuerst ausgefallene, sehr geringe Anteil schmolz bei 106—109°. Die Hauptmenge schmolz bei 98—101°.

4,608 mg Substanz	14,585 mg CO_2	2,700 mg H_2O
	gef. 86,02 % C	6,53 % H

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer, spreche ich hier meinen herzlichsten Dank aus für das stete Interesse an meiner Arbeit und die wertvollen Ratschläge, die er mir jederzeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Am 9. Oktober 1903 wurde ich in Offenbach am Main als Sohn des Fabrikanten Carl S t r o h und seiner Frau Emmy, geb. Roth, geboren. Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Hessen und bin evangelischer Konfession. — Nach dreijährigem Besuch einer Vorschule trat ich Ostern 1913 in die Oberrealschule zu Offenbach am Main ein, wo ich Ostern 1922 die Reifeprüfung ablegte. Ich besuchte die Universitäten Freiburg, München, Wien und Frankfurt; dort bestand ich im S.-S. 1927 mein erstes Verbandsexamen. Ab Ostern 1931 studierte ich in Rostock, legte dort im August das zweite Verbandsexamen ab und bearbeitete anschließend die vorliegende Dissertation.